Cinétique chimique

Marie-Paule Bassez
http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb

Plan

1. Equations cinétiques
   - 1.1 Définition de la vitesse; 1.2 Loi de vitesse; 1.3 Etapes élémentaires
   - 1.4 Cinétique d'ordre 0; 1.5 Cinétique d'ordre 1; 1.6 Cinétique d'ordre 2
   - 1.7 Cinétique de réactions d'ordre 1 proches de l'équilibre
   - 1.8 Expression d'une équation cinétique et d'une loi de vitesse intégrée
2. Détermination de l'ordre d'une réaction
   - 2.1 Méthode intégrale; 2.2 Méthode du temps de demi-réaction
   - 2.3 Méthode de la vitesse initiale; 2.4 Méthode des réactifs en excès
3. La constante k et la température
4. Mécanismes réactionnels
   - 4.1 Synthèse du phosgène; 4.2 Synthèse du bromure d'hydrogène, AEQS
5. Catalyse
   - 5.1 Introduction; 5.2 Catalyse homogène; a) en solution aqueuse;
   - b) Catalyse acide; c) Autocatalyse et réactions oscillantes;
   - 5.3 Catalyse hétérogène

1. Equations cinétiques

1.1 Définition de la vitesse

$$\nu_A \; A + \nu_B \; B \rightarrow \nu_C \; C + \nu_D \; D$$

phase liq. : **v =-(1/ν_A).(d[A]/dt)**=-(1/ν_B).(d[B]/dt)=(1/ν_C).(d[C]/dt)=(1/ν_D).(d[D]/ dt)

= vitesse de disparition et d'apparition ou de formation du constituant i.

phase gaz: v = - (1/ν_A). (dp_A/ dt) ... p_i = pressions partielles des constituants i

On définit une vitesse de réaction unique:

v = dξ/dt en moles d'avancement (xi) de la réaction par unité de temps

$$\xi(t)=(n_{i,t} - n_{i,0}) / \nu_i \qquad d\xi = dn_i / \nu_i$$

réaction homogène (1 seule phase): on divise par le volume V (const.) du système

v=(1/ν_i).(dn_i/dt) devient **v =**(1/ν_i).(dn_i/V).(1/dt)= **(1/ν_i).(d[I]/dt)** **mol.L^{-1}.s^{-1}**

réaction hétérogène:(plusieurs phases): on divise par la surface occupée par le constituant i

v =(1/ν_i).(dn_i/S).(1/dt)= **(1/ν_i).(dσ_i/dt)** **mol.m^{-2}.s^{-1}** σ_i= concentration surfacique

1.2 Loi de vitesse ou loi cinétique

pour les réactions en système fermé, isochore et homogène.

$$\mathbf{v = k\,[A]^{\alpha}\,[B]^{\beta}} \qquad\qquad v = k.\,p_A^{\ \alpha}.p_B^{\ \beta}$$

k = constante de vitesse de la réaction

α, β = ordres partiels / réactifs A et B   **$\alpha+\beta$ = ordre global** de la réaction

α, β peuvent être entiers, fractionnaires ou nuls.

Cette loi fut proposée par **van t 'Hoff**. Elle est déduite de l'expérience.

Ex:

Réactions	loi de vitese	
$3NO \rightarrow NO_2 + N_2O$	$v = k\,[NO]^2$	ordre 2
$2HI + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2H_2O$	$v = k\,[HI].[H_2O_2]$	ordre 2
$H_2 + Br_2 \rightarrow 2\,HBr$	$v = \{k\,[H_2].[Br_2]^{1/2}\}/\{1 + k'[HBr]/[Br_2]\}$	sans ordre

1.3 Etapes élémentaires

Des réactions sont élémentaires lorsqu'elles s'effectuent sans étapes intermédiaires. L'ordre par rapport à chaque réactif est alors égal au coefficient stoechiométrique.

Ex: $$2HI + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

Si cette étape était élémentaire, la **molécularité** (nbre de molécules de réactifs qui entrent en collision) serait de 3. L'ordre de la réaction serait égal à la molécularité et serait de 3. Mais la loi de vitesse indique: ordre = 2.

Mécanisme réactionnel proposé:

1ère étape: $HI + H_2O_2 \rightarrow HOI + H_2O$ (lente)

2ème étape: $HOI + HI \rightarrow I_2 + H_2O$ (rapide)

étape cinétiquement déterminante (ou limitante): la plus lente impose sa vitesse.

C'est pourquoi $v = k\,[HI].[H_2O_2]$ et l'ordre global de la réaction est 2.

1.4 Cinétique d'ordre 0

$A \rightarrow$ produits (un seul réactif)

définition de la vitesse: $v = -(d[A]/dt)$

loi de vitesse: $v = k\,[A]^0 = k$ indépendant de la concentration

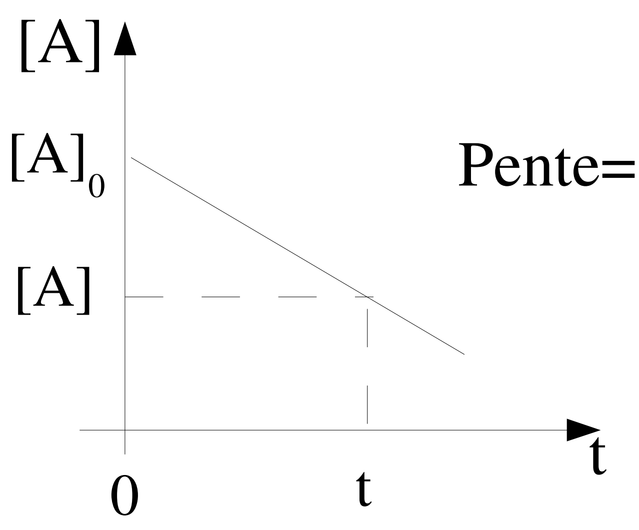
équation cinétique: $-(d[A]/dt) = k$

loi de vitesse intégrée:

$\int d[A] = -\int k.dt$ $[A] = -kt + cte$ si $t=0$ $cte=[A]_0$ $\mathbf{[A] = [A]_0 - kt}$

si $t = t_{1/2}$ = demi-vie $[A]_0/2 = [A]_0 - kt_{1/2}$ $\mathbf{t_{1/2} = [A]_0/(2k)}$

unités de k: $\mathbf{mol.L^{-1}.s^{-1}}$



Pente= $([A]_0 - [A]) / 0 - t = -k$

fig: Cinétique d'ordre 0

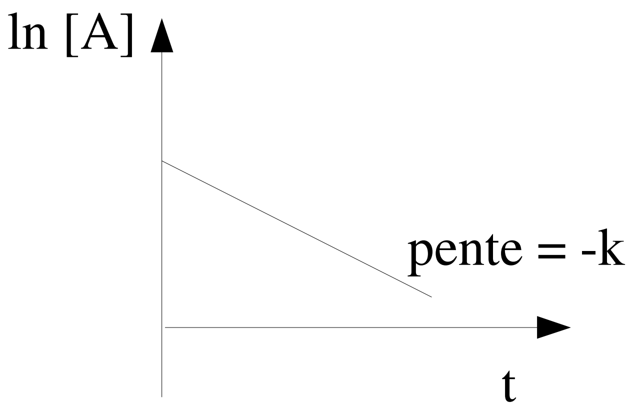
ex: décomposition catalytique du phosphane (appelé aussi phosphine) PH_3 , sur le tungstène à haute pression (ordre 1, à basse pression).

1.5 Cinétique d'ordre 1

$A \rightarrow$ produits $\qquad v = -(d[A]/dt) \qquad v = k\,[A]^1$

$\int_{[A]0}^{[A]} d[A]/[A] = -\int_0^t k.dt \qquad$ **$\ln([A]/[A]_0) = -kt$** $\qquad$ **$[A] = [A]_0 . \exp(-kt)$**

$t_{1/2} = \ln 2/k$ $= 0{,}693/k \qquad$ **unités de $k = s^{-1}$**

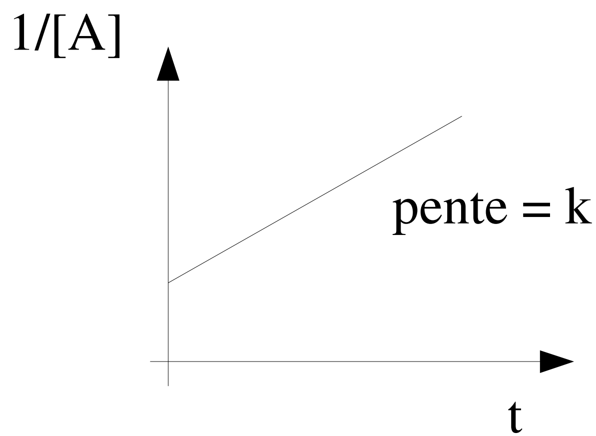


1.6 Cinétique d'ordre 2

1.6.1. $A \rightarrow$ produits $\qquad v = -(d[A]/dt) \qquad v = k\,[A]^2$

$\int_{[A]0}^{[A]} -(d[A])/[A]^2 = \int_0^t k.dt \qquad$ **$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$**

$t_{1/2} = 1/(k.[A]_0)$ $\qquad$ **unités de $k = mol^{-1}.L.\,s^{-1}$**



1.6.2. $A + B \rightarrow$ produits $v = k[A].[B]$ ordre de la réaction:2

- [Cas général: $\{1/([B]_0 - [A]_0)\} . \ln \{([A]_0 . ([B]_0 - x)) / ([B]_0 . ([A]_0 - x))\} = kt$]

- **Cinétique de pseudo-ordre 1**

Pour simplifier, les concentrations des réactifs sont considérées en grand excès sauf une: $[B] = [B]_0 = cte$ $v = k[A].[B] = v = k[A].[B]_0 = k'[A]$

$\ln ([A]/[A]_0) = -k't$ $[A] = [A]_0 . \exp(-k't)$ $t_{1/2} = \ln 2/k'$

1. 7 Cinétique de réactions d'ordre 1 proches de l'équilibre

Lorsque l'équilibre chimique est atteint, une réaction directe et sa réaction inverse se produisent simultanément: $A \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftarrows}} B$

• La vitesse de disparition de A est v_1, sa vitesse de formation est v_{-1}.

$v_1 = - d[A]/dt$ $\quad v_{-1} = + d[A]/dt$ $\quad$ au total: $2\, d[A]/dt = v_{-1} - v_1$

de même: $v_{-1} = - d[B]/dt$ $\quad v_1 = + d[B]/dt$ $\quad 2\, d[B]/dt = v_1 - v_{-1}$

donc $2\, d[A]/dt + 2\, d[B]/dt = 0$ et $\mathbf{d[B]/dt = - d[A]/dt}$

• Dans le cas où la loi de vitesse est d'ordre 1, $v_1 = k_1.[A]$ $\quad v_{-1} = k_{-1}.[B]$

Quand l'équilibre est atteint, $v_1 = v_{-1}$, et les concentrations sont: $[A]_e$ et $[B]_e$:

$$2d[B]/dt = k_1.[A]_e - k_{-1}.[B]_e = - 2d[A]/dt = 0$$

$$\text{donc } k_1.[A]_e = k_{-1}.[B]_e \text{ et } \mathbf{[B]_e / [A]_e = k_1 / k_{-1} = K}$$

ctes de vitesse $\quad$ cte d'équilibre

1.8. Expression d'une équation cinétique et d'une loi de vitesse intégrée

$$\nu_A \text{ A} + \nu_B \text{ B} \rightarrow \nu_C \text{ C} + \nu_D \text{ D}$$

Soit la réaction: $3BrO^- \rightarrow BrO_3^- + 2Br^-$

ordre=2 / BrO^- k= 0,05 $L.mol^{-1}.s^{-1}$

$$-1/3\ d[BrO^-]/dt = k.[BrO^-]^2$$

$$-d[BrO^-]/dt = 3k.[BrO^-]^2 = k'.[BrO^-]^2$$ **k'=3k**

$$\int_{[BrO-]0}^{[BrO-]} -(d[BrO^-])/[BrO^-]^2 = \int_0^t k'.dt$$

$$\mathbf{1/[BrO^-] = 1/[BrO^-]_0 + 3kt}$$

2. Détermination de l'ordre d'une réaction

2.1 Méthode intégrale pour un seul réactif

Si [A] = f(t) ou ln[A] = f(t) ou 1/[A] = f(t) est une droite, alors l'ordre global de la réaction est respectivement 0, 1 ou 2.

2.2 Méthode du temps de demi réaction pour un réactif

si $t_{1/2}$ proportionnel à $[A]_0$	ordre = 0	$t_{1/2} = [A]_0/(2k)$
si $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration	ordre = 1	$t_{1/2} = \ln 2/k$
si $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$	ordre = 2	$t_{1/2} = 1/(k.[A]_0)$

2.3 Méthode de la vitesse initiale A+B+C → produits

2 vitesses initiales sont mesurées pour 2 concentrations initiales en A:

$$\text{vitesse initiale} = v_0 = k.[A]_0^{\alpha}.\ [B]_0^{\beta}.\ [C]_0^{\gamma}$$

$$v_0' = k.[A]_0'^{\alpha}.\ [B]_0^{\beta}.\ [C]_0^{\gamma}$$

$$v_0'/v_0 = [A]_0'^{\alpha} / [A]_0^{\alpha} \qquad \ln(v_0'/v_0) = \boldsymbol{\alpha} . \ln([A]_0'/[A]_0)$$

$$\boldsymbol{\alpha = \ln(v_0'/v_0) / \ln([A]_0'/[A]_0)}$$

2.4 Méthode des réactifs en excès (A+B+C → produits)

Tous les réactifs sont introduits en excès sauf un:

$$\mathbf{v} = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma} = \mathbf{k'[A]^{\alpha}}$$

L'ordre partiel α / A est déterminé par une méthode telle que 2.1 ou 2.2. Il est l'ordre global apparent de la réaction.

Puis les ordres partiels / B et / C sont déterminés.

3. La constante k et la température

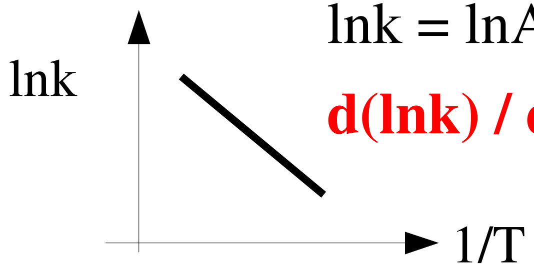
Svante Arrhénius (1859-1927), suédois, a proposé la loi empirique:

$$\mathbf{k = A \exp\{-E_a/(RT)\}}$$

A = facteur pré-exponentiel. Il a la même unité que k.

E_a = énergie d'activation d'Arrhénius. Elle a la même unité que RT.

A et E_a sont supposés indépendants de la température.



$$\ln k = \ln A - E_a/(RT)$$

$$\mathbf{d(\ln k) / d(1/T) = - E_a/R}$$

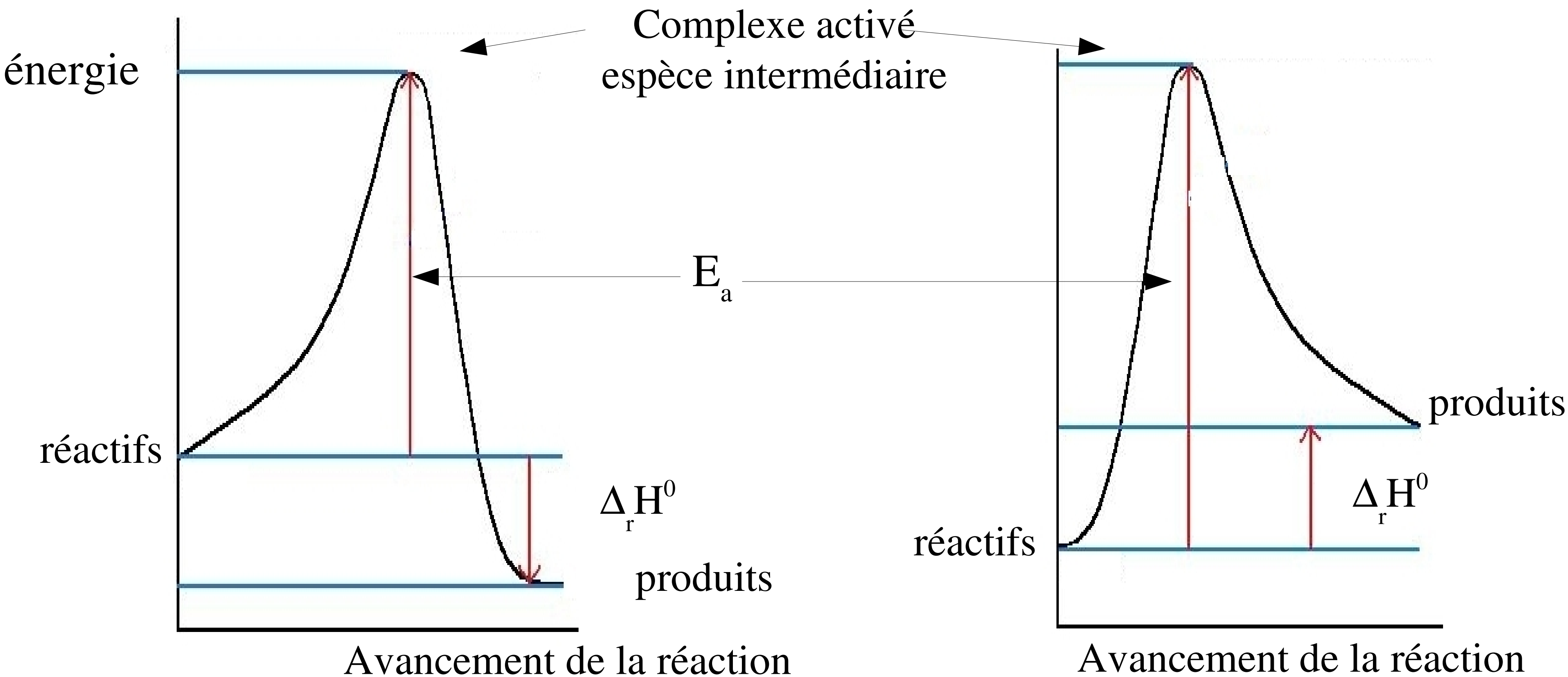
$$d(\ln k) / d(T) = E_a/RT^2$$

fig. $\ln k = f(1/T)$

D'autres équations que la loi d'Arrhénius ont été proposées pour la variation de k en fonction de la température: (Sam Logan 1998 p19).

$$k = AT^c \exp(-B/T) \qquad \ln k = \ln A + c\ln T - B/T$$

$$k = A \exp(-B/T^c) \qquad \ln k = \ln A - B/T^c$$



$\Delta_r H^0$ ou $\Delta_r U^0 < 0$
réaction exothermique

$\Delta_r H^0$ ou $\Delta_r U^0 > 0$
réaction endothermique

Rem: $d(\ln K)/dT = \Delta_r H^0 / RT^2$ loi de van t' Hoff (qui a étudié les travaux d'Arrhénius)

4. Mécanismes réactionnels

L'étude des vitesses de réactions permet d'imaginer des mécanismes réactionnels et de décomposer la réaction en une série d'étapes élémentaires.

Les intermédiaires réactionnels sont des espèces qui ne sont ni des réactifs ni des produits. Ils sont des **centres actifs** de courte durée de vie. Ils peuvent être:

- des atomes ou radicaux obtenus par rupture homolytique d'une liaison, par action de la chaleur: thermolyse ou par absorption d'un photon: photolyse:

$$Cl - Cl\ g \rightarrow 2\ Cl^{\cdot}\ g$$

$$^{\cdot}CH_3,\ \ ^{\cdot}CH_2^{\cdot},\ \ ^{\cdot}C_6H_5,\ \ ^{\cdot}SH,\ ^{\cdot}OH,$$

- des ions:

ex: $O_2 + h\nu \rightarrow O_2^+ + e^-$ $\quad N_2 + h\nu \rightarrow N_2^+ + e^-$ $\quad O + h\nu \rightarrow O^+ + e^-$

formés par interaction avec le rayonnement UV, dans l'ionosphère (>90km).

4.1 Synthèse du phosgène

$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ à l'état gaz (ref. J. Mesplède Chimie I, 1998)

- loi cinétique expérimentale: **v** = $d[COCl_2]/dt$ = **$k.[CO].[Cl_2]^{3/2}$**
- mécanisme réactionnel proposé:
  1. $Cl_2 \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2Cl^\cdot$ rapide
  2. $CO + Cl^\cdot \underset{-2}{\overset{2}{\rightleftharpoons}} COCl^\cdot$ rapide
  3. $COCl^\cdot + Cl_2 \rightarrow COCl_2 + Cl^\cdot$

     étape cinétiquement déterminante

     $v = d[COCl_2]/dt = k_3 . [COCl^\cdot].[Cl_2]$

$K_1 = [Cl^\cdot]^2 / [Cl_2] = k_1 / k_{-1}$ (cf 1.7) $K_2 = [COCl^\cdot] / [CO].[Cl^\cdot]$

$[COCl^\cdot] = K_2 . [CO].[Cl^\cdot] = K_2 . [CO]. K_1^{1/2}. [Cl_2]^{1/2}$

$v = k_3 .K_2.[CO]. K_1^{1/2}. [Cl_2]^{3/2} = k.[CO]. [Cl_2]^{3/2}$ c'est l'expression expérimentale

rem: d'autres mécanismes peuvent être proposés pour la synthèse du phosgène (cf Sam Logan 1998 p 60).

4.2 Synthèse du bromure d'hydrogène

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2\ HBr \qquad 300\ °C$$

Réaction en chaîne

Mécanisme simplifié:

Initiation:	$Br_2 + M \xrightarrow{1} 2\ Br^{\cdot} + M$	k_1	(thermolyse ou chocs)
Propagation:	$Br^{\cdot} + H_2 \xrightarrow{2} HBr + H^{\cdot}$	k_2	
	$H^{\cdot} + Br_2 \xrightarrow{3} HBr + Br^{\cdot}$	k_3	
propagation inverse:	$H^{\cdot} + HBr \xrightarrow{4} H_2 + Br^{\cdot}$	k_4	
Terminaison:	$2\ Br^{\cdot} + M \xrightarrow{5} Br_2 + M$	k_5	(M= molécule du milieu qui emporte l'excès d'énergie)

Les radicaux $Br^{\cdot}$ et $H^{\cdot}$ sont les intermédiaires réactionnels I. Ils sont les **centres actifs** ou **maillons de la chaîne**. Les étapes 2 et 3 forment une molécule de produit et une molécule de l'autre maillon de la chaîne. Le bilan de cette séquence de propagation correspond au bilan macroscopique de la réaction. L'étape de terminaison produit un réactif à partir de 2 maillons de la chaîne: les centres actifs disparaissent.

Expression de la vitesse d'une réaction en chaîne

L'**Approximation des Etats Quasi-Stationnaires**, **AEQS**, est appliquée aux centres actifs, $H^{\cdot}$ et $Br^{\cdot}$: " Après une période d'induction initiale, durant laquelle les [I]↑, il est considéré que les espèces intermédaires disparaissent aussi vite qu'elles se produisent." La concentration du centre actif est alors dans un état quasi-stationnaire: **$d[I]/dt = 0$** .

$$\mathbf{d[H^{\cdot}] / dt =} \ k_2 .[Br^{\cdot}].[H_2] - k_3 .[H^{\cdot}].[Br_2] - k_4 .[HBr].[H^{\cdot}] \mathbf{= 0} \qquad (1)$$

$$(1/2)\ d[Br^{\cdot}] / dt = k_1 .[Br_2].[M] \qquad \text{donc } d[Br^{\cdot}] / dt = 2k_1 .[Br_2].[M] \qquad \text{selon 1}$$

$$\mathbf{d[Br^{\cdot}] / dt} = 2k_1 .[Br_2].[M] - k_2.[Br^{\cdot}].[H_2] + k_3.[H^{\cdot}].[Br_2] + k_4.[HBr].[H^{\cdot}]$$
$$- 2k_5.[Br^{\cdot}]^2.[M] \mathbf{= 0} \qquad (2)$$

$$(1) + (2) : \quad 2k_1 .[Br_2].[M] - 2k_5.[Br^{\cdot}]^2.[M] = 0 \qquad \text{et } \mathbf{[Br^{\cdot}]} = (k_1 / k_5)^{1/2} . [Br_2]^{1/2}$$

$[H^{\cdot}]$ est calculé en combinant (1) et $[Br^{\cdot}]$:

$$\mathbf{[H^{\cdot}] =} \{k_2 . (k_1 / k_5)^{1/2} . [Br_2]^{1/2}. [H_2] \} / \{k_3 .[Br_2] + k_4.[HBr] \}$$

$$\mathbf{v = (1/2).d[HBr] / dt} = \{k_2 . (k_1 / k_5)^{1/2}.[Br_2]^{1/2}.[H_2] \} / \{ 1+(k_4.[HBr])/(k_3.[Br_2])\}$$

Le produit HBr est au dénominateur. Il fait "diminuer" la vitesse de la réaction. Il est appelé "inhibiteur" de la réaction.

5. Catalyse

5.1 Introduction

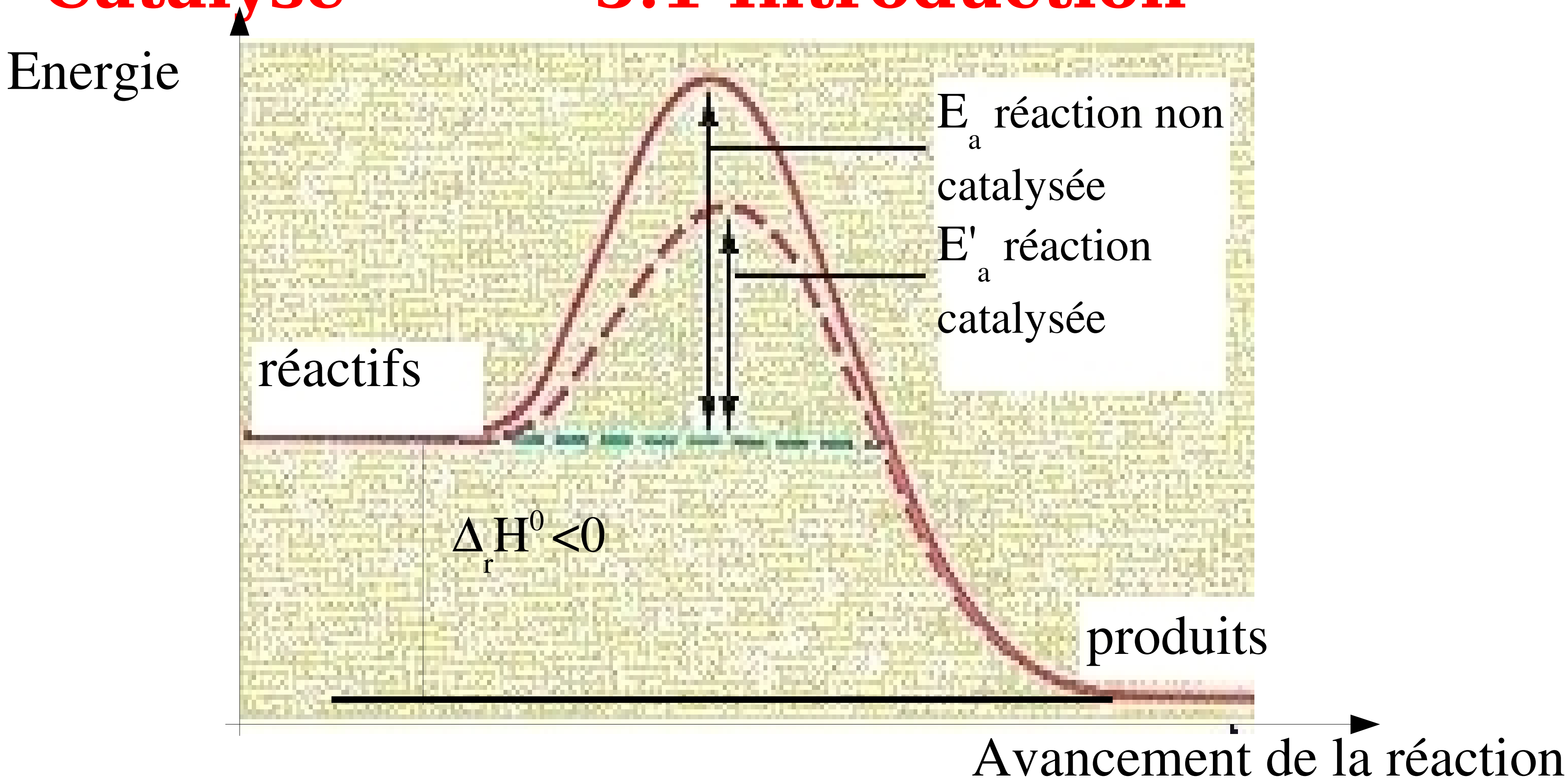


Fig. Modification du profil réactionnel d'une réaction exothermique par la catalyse

$E'_a < E_a$ mais $\Delta_r H^0$, l'enthalpie de réaction standard reste la même.

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction. Il permet à la réaction de se faire avec un autre mécanisme réactionnel en évitant l'étape lente cinétiquement limitante et en abaissant l'énergie d'activation. Il est inchangé en fin de réaction.

5.2 Catalyse homogène

a) Décomposition en solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène, catalysée par les ions bromure:

$$2\ H_2O_2\ (aq) \rightarrow 2\ H_2O\ (aq) + O_2\ (g)$$

Le mécanisme proposé introduit un prééquilibre, dans lequel un intermédiaire I ($H_3O_2^+$) est en équilibre avec le réactif. (Dans un prééquilibre, les vitesses d'apparition et de disparition de I sont >> à la vitesse de formation du produit.

$$H_3O^+ + H_2O_2 \leftrightarrow H_3O_2^+ + H_2O \qquad K = [H_3O_2^+] / \{[H_3O^+] . [H_2O_2]\}$$

$$H_3O_2^+ + Br^- \rightarrow HOBr + H_2O \qquad v = k . [H_3O_2^+] . [Br^-]$$

$$HOBr + H_2O_2 \rightarrow H_3O^+ + O_2 + Br^- \qquad \text{rapide}$$

La 2ème étape est cinétiquement limitante. Elle impose sa vitesse.

v (réaction) = $d[O_2]/dt = k. K. [H_3O^+] . [H_2O_2] . [Br^-]$ $= k' . [H_3O^+].[H_2O_2].[Br^-]$

L'énergie d'activation observée correspond à celle de la constante de vitesse apparente: k.K. La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du catalyseur Br^- et dépend du pH de la solution.

En l'absence d'ions bromure, le mécanisme réactionnel est différent et l'énergie d'activation est supérieure.

b) Hydrolyse des esters en milieu acide

Le catalyseur sert d'intermédiaire au transfert de protons vers un réactif.

$R'- CO- OR + H_3O^+ \overset{1}{\underset{-1}{\leftrightarrow}} R'- C^+OH- OR + H_2O$ equil rapide (1)

hydrolyse du carbocation: $R'- C^+OH- OR + H_2O \rightarrow R'- CO- OH + RO^+H_2$ lente

(2)formation d'un produit final et régénération du catalyseur:

$RO^+H_2 + H_2O \rightarrow R- OH + H_3O^+$ très rapide (3)

globalement: $\mathbf{R'- CO- OR + H_2O \leftrightarrow R'- CO- OH}$ (ac. carboxylique) **+ R- OH**

Les ions $\mathbf{H_3O^+}$, consommés dans la 1ère étape sont régénérés dans la 3ème étape. Ils sont les **catalyseurs** de la réaction. $[H_2O] \sim$ cte car l'eau est le solvant.

$$v = d[R'- CO- OH]/dt = k_2 . [R'- C^+OH- OR].[H_2O] = k_2' . [R'- C^+OH- OR]$$

$$v_1 = k_1 . [R'- CO- OR]. [H_3O^+] \qquad v_{-1} = k_{-1} . [R'- C^+OH- OR]$$

$$\text{eql. } v_1 = v_{-1} \qquad k_1 / k_{-1} = [R'- C^+OH- OR] / [R'- CO- OR]. [H_3O^+] = K_1$$

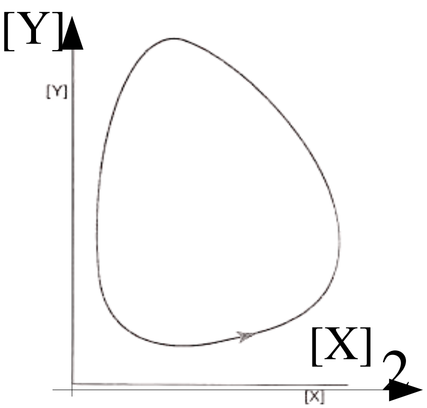
$$v = k_2' . [R'- C^+OH- OR] = k_2' . K_1 . [R'- CO- OR]. [H_3O^+]$$

La vitesse de la réaction dépend de la concentration en catalyseur H_3O^+, donc du pH de la solution et de la concentration en ester.

[c) Autocatalyse et réactions oscillantes (P.Atkins, J.de Paula, 2004 p916)

Il y a autocatalyse quand la réaction est catalysée par les produits.

ex: **Mécanisme de Lotka-Volterra**



$A + X \rightarrow X + X$ (1) $d[A]/dt = - k_1 . [A].[X]$

$X + Y \rightarrow Y + Y$ (2) $d[X]/dt = - k_2 .[X].[Y]$

$Y \rightarrow B$ (3) $d[B]/dt = - k_3 . [Y]$

2 sont autocatalytiques. [A] est maintenue constante par un apport de A dans le milieu réactionnel. Les concentrations des intermédiaires X et Y sont variables.

Variation périodique de la concentration des intermédiaires

La production de X dans (1) autocatalyse la production d'une plus grande quantité de X. [X]↑, (2) démarre et l'autocatalyse induit une plus grande quantité de Y qui entraîne la disparition de X et un ralentissement de (1). [X] diminuant entraîne un ralentissement de (2) et [Y]↓. Si [Y]↓, la disparition de X ↓ et donc [X]↑. La fig: [Y]=f[X] est une boucle.

Un mécanisme à 2 étapes autocatalytiques montre des "**oscillations périodiques" de la concentration des intermédiaires I réactionnels.** Ces I ne suivent pas le principe des états stationnaires. Les réactions sont, par extension, appelées des réactions oscillantes.]

5.3 Catalyse hétérogène

En catalyse hétérogène, le catalyseur (habituellement solide) et les réactifs (gaz ou liquides) sont dans des phases différentes.

En catalyse homogène, la réaction se déroule de manière uniforme dans tout le milieu réactionnel (notions de volume et concentration). En catalyse hétérogène, la réaction se produit à l'interface des 2 phases (notion de surface d'adsorption, de processus sélectif). Le concept d'adsorption concerne la liaison de molécules sur une surface.

L'**adsorption** est exprimée par une **proportion θ de surface couverte**:

θ = nombre de sites d'adsorption occupés / nbre de sites d'adsorption disponibles

vitesse d'adsorption = $d\theta/dt$

- La **physisorption** se produit à basse température. Les interactions entre les molécules et la surface induisent des liaisons faibles, de type van der Waals.

Dans le processus de **chimisorption** (T + élévée), les molécules sont liées chimiquement à la surface par liaison covalente. Il se produit une monocouche alors qu'en physisorption, multicouches peuvent exister.

ΔH^0(phys) = ~ -20 à -50 kJ.mol^{-1} ΔH^0 (O_2)= ~ -21 kJ.mol^{-1}

ΔH^0 (chim) = ~-720 kJ.mol^{-1} pour l'adsorbat O_2 sur l'adsorbant molybdène.

Les espèces adsorbées sont identifiées par des techniques spectroscopiques.

Pour un **processus spontané: $\Delta G < 0$**. Une molécule adsorbée a une liberté de mouvement réduite. Son entropie est inférieure à celle de la molécule libre: S↓

$\Delta S_{ads} = S_{ads} - S_{libre} < 0$; il faut donc $\Delta H_{ads} < 0$ pour $\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\,\Delta S_{ads} < 0$.

le processus d'adsorption est exothermique

- **Irving Langmuir** (américain, 1881-1957, Nobel 1932) a étudié les gaz adsorbés sur des surfaces métalliques: la quantité de molécules adsorbées croît rapidement avant d'atteindre une valeur caractérisant le recouvrement complet de l'adsorbant par une monocouche de molécules.

Isotherme d'adsorption de Langmuir

équation qui relie θ à la pression partielle du gaz, pour une température donnée.

Isotherme BET

qui tient compte de l'adsorption en multicouches.